PAT-NO:

JP402015171A

DOCUMENT-IDENTIFIER:

JP 02015171 A

TITLE:

METHOD AND DEVICE FOR ATMOSPHERIC PLASMA REACTION

PUBN-DATE:

January 18, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OKAZAKI, SACHIKO KOKOMA, MASUHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

RES DEV CORP OF JAPAN

COUNTRY N/A

APPL-NO:

JP63166599

APPL-DATE:

July 4, 1988

INT-CL (IPC): C23C016/30, C08F002/52, C23C014/12

#### ABSTRACT:

PURPOSE: To allow the surface treatment by glow discharge plasma of high activity and high stability under an atm. pressure by mixing a rare gas and gaseous monomer and introducing the mixture composed of thereof into a reactor having double dielectric-coated electrodes.

CONSTITUTION: The upper electrode 2 and the lower electrode 3 which are impressed with a high voltage are provided in the reaction vessel consisting of a bell-jar 1 made of 'Pyrex(R) and solid dielectrics 4a, 4b of glass, etc., are provided on the respective surfaces. A base body 5 having a plate or other shape is installed on the solid dielectric 4a stop the lower electrode 3. The reaction gas mixed with the rare gas such as He and the gaseous monomer is introduced from a reaction gas introducing port 6 into a perforated pipe 8 having plural apertures 7 so that the reaction gas spreads uniformly to the base body 5 from the apertures 7. The glow discharge of high stability and the plasma formation thereof are, thereupon, enabled by using the rare gas and coating the electrodes 2, 3 with the solid dielectrics 4a, 4b.

COPYRIGHT: (C)1990, JPO&Japio

# ⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

# ◎ 公開特許公報(A) 平2-15171

⑤Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

③公開 平成2年(1990)1月18日

C 23 C 16/30 C 08 F 2/52 C 23 C 14/12

MDY

8722-4K 8215-4 J

C 14/12 8722-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

60発明の名称

大気圧プラズマ反応方法とその装置

②特 願 昭63-166599

20出 願 昭63(1988)7月4日

⑩発 明 者

岡崎 幸子

東京都杉並区高井戸東 2 -20-11

**20**発 明 者

駒 益弘

埼玉県和光市下新倉843-15

勿出 願 人

新技術開発事業団

東京都千代田区永田町2丁目5番2号

個代 理 人 弁理士 西澤 利夫

明 細 書

#### 1. 発明の名称

大 気 圧 プ ラ ズ マ 反 応 方 法 と そ の 装 置 2 、 特許額 求の 範囲

- (1) 上部電極および下部電極の表面に固体誘 電体を配設してなる二重誘電体被覆電極を有する 反応容器内において、希ガスとモノマー気体を混 合して導入し、大気圧下にプラズマ励起させて基 体表面を処理することを特徴とする大気圧プラズ マ反応方法。
- (2) 請求項(1)記載の二重誘電体被覆電極 を有する大気圧希ガス混合プラズマ反応装置。
- 3. 発明の詳細な説明

#### (技術分野)

この発明は、大気圧プラズマ反応方法に関する ものである。さらに詳しくは、この発明は、大気 圧下の高安定性グロー放電プラズマによる高効率 の薄膜形成および/または表面改質のための処理 方法に関するものである。

# (背景技術)

従来より、低圧グロー放電プラズマによる製膜 法や表面改質法が広く知られており、産業的にも 様々な分野に応用されてもいる。この低圧グロー 放電プラズマによる表面処理法としては、有機化 合物気体のプラズマ化によって薄膜形成および/ または表面改質する、いわゆる有機プラズマ方法 があることも知られている。

たとえば、真空容器内において炭化水素ガスを プラズマ励起して、シリコン基板、またはガラス 基板上にアモルファス炭素膜を析出形成する方法 や、エチレンなどの不飽和炭化水素のプラズマ重 合膜を形成する方法などがある。

しかしながら、これらの従来より知られている低圧グロー放電プラズマによる表面処理法は、いずれも1×10<sup>-5</sup>~1×10<sup>-3</sup>Torr程度の真空下での反応となるため、この低圧条件形成の装置および設備が必要であり、また大面積基板の処理は難しく、しかも製造コストが高価なものとならざるを得ないという欠点があった。

この発明の発明者らは、このような欠点を克服するために、希ガスと混合して導入したモスマ 気体を大気圧下にプラズマ 励起させて 基体 ありて 放理するプラズマ 反応法を すでに 提案して おお 有する 表に おいて も 基体 表面の 処理に は 限界が る か に 基体 が 金属また は 合 金 の 場合に おいて、 大気 圧下に おいて、 アーク 放電が 発生して 処理が 困難 であるという 問題があった。

そこで、この発明の発明者らは、すでに提案した反応方法をさらに発展させて、基体が金属または合金の場合においても、大気圧下において、反応活性が大きく、しかも高安定性の反応ガスのプラズマを得ることのできる大気圧下のグロー放電プラズマによる反応方法をここに完成した。

#### (発明の目的)

この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、上記した通りのこれまでの方法の 問題点を解決し、基体が金属または合金の場合に

**–** 3 **–** 

(2)と下部電極(3)とを有している。この上部電極(2)および下部電極(3)の表面には、ガラス、セラミックス、プラスチック等の耐熱性の固体誘電体(4a)(4b)を設けている。下部電極(3)上面の固体誘電体(4b)の上には板状体等の形状の基体(5)を設置する。

He, Ne, Ar等の希ガスとモノマー気体と を混合した反応ガスは、反応ガス導入口(6)よ り複数の開孔(7)を有する多孔管(8)に導入 し、開孔(7)より基体(5)に対して均一に反 応ガスが拡散するようにしてある。未反応気体、 希ガス等は、反応容器の排出口(9)より排出す る。

下部電極 (3) には、温度センサー (10) および加熱ヒーター (11) を配置してもいる。また、冷却装置を備えることもできる。

この例においては、ベルジャー(1)内の反応 域は、大気圧に保たれている。

一般的には、大気圧下のグロー放電は容易に生 しず、また基体が金属または合金の場合には、高 おいてもアーク放電を生じず、大気圧下に高活性 で高安定性のグロー放電プラズマによる表面処理 方法を提供することを目的としている。

#### (発明の開示)

この発明は、上記の目的を実現するために、上部電極および下部電極の表面に固体誘電体を配設してなる二重誘電体被覆電極を有する反応容器内において、希ガスとモノマー気体とを混合して導入し、大気圧下にプラズマ励起させて基体表面を処理することを特徴とする大気圧プラズマ反応方法を提供するものである。

この発明の反応装置は、上部電極および下部電 極の表面に固体誘電体を配設したことを特徴とし ており、より好適な例としては、さらに基体表面 近傍で気体を均一に拡散する多孔管を配置してい るものを示すことができる。

これを図示したものが第1図である。

第1図は、この発明の一例を示したものであるが、たとえばパイレック製のベルジャー(1)からなる反応容器内に高電圧を印加する上部電極

- 4 **-**

電圧を印加することによりアーク放電が発生して 茎体表面の処理は困難となる。しかしながら、この 発明においては、第1図に示したように上 誘電 極(2)および下部電極(3)の表面に固体誘電 体(4a)(4b)を配設することにより、基本 (5)が金属または合金であっても、大気ん、基下 の安定なグロー放電が可能となる。 ひちみん かで 体においても、高安定性のグロー放電を得ること ができる。

反応ガスのプラズマ励起については、このグロー放電により反応ガスを励起し、高エネルはってである。このアラズマを形成する。このアラズマの印加により行うが、この際に印印間により行うがや表面処理の時間には、を表面ととができる。反応ガスについては、日に、特別はないが、使用はなたは混合物を透宜用いるとができる。形成した薄膜に対するスパッタリングを最小とするためには、質量の軽いHeを用

いるのが好ましい。また、この希がスと混合して 導入するモノマー気体は、エチレン、プロピレン 等の不飽和炭化水素、または、CF4、C2F6、 CHF3またはSF6等のハロゲン化炭化水素型 他の官能基を有するあるいは有しない炭化水素型 等の任意のものを用いることができる。希がスと モノマー気体との混合比は、これも特には約90 光以上とするとこが好ましい。また、導入する反 応ガスは、複数種の気体を用いることもできる。

使用するモノマー気体の種類と反応条件によってプラズマ重合膜、プラズマ改質膜、プラズマエッチング表面等を得ることができる。

大気圧下において、より安定なプラズマを得るために、前記した通り、上部電極(2)および下部電極(3)の表面に固体誘電体(4a)(4b)を配設するが、この方法においても反応ガスを基体近傍のプラズマ城に均一に拡散供給することが好ましい。このための手段としては、たとえば、第1図に示したように、多孔管(8)を用いてプ

- 7 -

(a) 反応ガス濃度(%) エチレン/ He = 95/5

(b)放電

大気圧

3000Hz. 1.05KV. 3 mA

(c)基体

アルミニウム基板

アルミニウム基板の表面に、製膜速度11417A / 2 hrでポリエチレン膜を得た。透明で、付着強 度はきわめて良好であった。

また、この例においては、アーク放電を生ずる ことなく、高安定なグロー放電が発生し、高活性、 高安定性のプラズマを得ることができた。

#### 字施例 2

実施例 1 と同様にして、次の条件でポリエチレンテレフタレート膜を処理し、その表面を疎水化した。 炭素 - フッ素改質膜の生成が確認された。

(a) 反応ガス濃度(%)

 $C F_A / H e = 91.6/8.4$ 

ラズマ城に均一に反応ガスを拡散供給することが できる。もちろん、多孔管(8)に限定せず、そ の他適当な手段を選択することも可能である。

大気圧下においては、従来、グロー放電を発生させることは困難であったが、このように希がスを用い、かつ固体誘電体で電極を被覆することにより、高安定性のグロー放電とそのプラズマ形成を可能とする。基体としては、金属、合金、セラミックス、ガラス、プラスチック等の適宜な材料を使用することができる。また、使用するモノマー気体によっては、反応促進用のハロゲン、酸素、水素などをさらに混入してもよい。

次に実施例を示し、さらに詳しくこの発明につ いて説明する。

#### 実施例1

電極直径30mm巾、電極間距離10mmの耐熱性 カプトン被覆電極用いた第1図の装置において、 次の条件によりエチレンモノマーからポリエチレ ン膜を形成した。

- 8 -

CF4:20ml/分

He: 216.7 ml/分

(b)放 電

大気圧

300Hz , 3.46~3.75KV, 8 mA

処理時間と接触角との関係を示したものが表 1 である。また、比較のために未処理の場合の接触角を示した。

表面の疎水化が確認された。

表 1

処理時間	30秒	1分	5 分	未処理
接触角	95.5*	96.0	98.0*	64*

### 実施例3~4

電導体グラファイト (ラッピング済み)を基体 として、実施例 2 と同様にして処理した。表 2 に 示した条件により処理を行った。

この場合の接触角も測定し、著しく疎水化していることを確認した。その結果を表2に示した。

なお、 間体誘導体を用いない 電極からなる装置 においては、アーク放電が発生して処理できなか った。

表 2

<b>東施例</b> 項 日	実施例3	実施例4	比較例
反応ガス流量			
CF <sub>4</sub>	93.6ml/分	93.6㎡/分	
Нe	216.7ml/分	216.7ml/分	<b></b>
放電 (大気圧)			]
電流 流	10 mA	3 mA	<b></b> i
電圧	3.99 ку	2.74 KV	
処理時間	5分	20分	
接触角	128	137	68.

# - 11 -

もちろん、以上の例により、この発明は限定されるものではない。反応容器の大きさおよび形状、電極の構造および構成、反応ガス供給部の構造および構成等の細部については、様々な態様が可能であることはいうまでもない。

# (発明の効果)

以上詳しく説明してきた通り、この発明により、従来からの低圧グロー放電プラズマ反応法に比べて、真空系の形成のための装置および設備が必要でなく、コスト低減を可能とし、しかも大気圧下での表面処理を実現することができる。また装置の構造および構成が簡単であることから大面積基板の処理も容易である。

また、基板の材質によらず、所望の処理を行う ことができる。

### 4. 図面の簡単な説明

第1 図は、この発明の反応装置の一例を示した 断面図である。

1 … ベルジャ 2 … 上部電極

3 ··· 下部電極 4 a , 4 b ··· 固体誘電体

- 12 --

5 … 基 体 6 … 反応ガス導入口

7 … 朋 孔 8 … 多孔管

9 … 排出口 10 … 温度センサ

1 1 … 加熱ヒータ

代理人 弁理士 西 澤 利 夫

### 手統補正書(自発)

昭和63年 8月15日

特許庁長官 殿



- 事件の表示
  昭和63年特許願 第166599号
- 2. 発明の名称 大気圧プラズマ反応方法とその装置
- 3. 補正をする者 事件との関係 特許出願人 住 所 東京都千代田区永田町二丁目5番2号 氏 名 新 技 術 開 発 事 藁 団 理事長 赤 羽 信 久
- 4. 代 理 人 (郵便番号 150) 東京都渋谷区渋谷1-8-13。 GSハイム宮益坂903号 (電話東京(797) 1081代表)

(9323) 弁理士 西澤 利夫師歌

5. 補正の対象 明 細 書 全 文 お よ び 図 面



# 6. 補正の内容

(1) 明細書全文を別紙の通り訂正いたします。

46

(2) 別紙の通りの第2図、第3図、第4図、第5図および第6図 を追加いたします。

ľ

図

2

10

# 訂正明細書

1. 発明の名称

大気圧プラズマ反応方法とその装置

- 2. 特許請求の範囲
  - (1) 上部電極および下部電極の表面に固体誘電体を配設してなる二重誘電体被覆電極を有する反応容器内において、希ガスとモノマー気体とを混合して導入し、大気圧下にプラズマ励起させて基体表面を処理することを特徴とする大気圧プラズマ反応方法。
  - (2) 請求項(1) 記載の二重誘電体被覆電極を有する大気圧希ガス混合プラズマ反応装置。
- 3. 発明の詳細な説明

### (技術分野)

この発明は、大気圧プラズマ反応方法に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、大気圧下の高安定性グロー放電プラズマによる高効率の薄膜形成および/または表面改質のための処理方法とその装置に関するものである。

#### (背景技術)

従来より、低圧グロー放電プラズマによる製膜法や表面改質法が広く知られており、産業的にも様々な分野に応用されてもいる。この低圧グロー放電プラズマによる表面処理法としては、有機化合物気体のプラズマ化によって薄膜形成および/ または表面改質する、いわゆる有機プラズマ方法があることも知られている。

たとえば、真空容器内において炭化水素ガスを プラズマ励起して、シリコン基板、またはガラス 基板上にアモルファス炭素膜を析出形成する方法 や、エチレンなどの不飽和炭化水素のプラズマ重 合膜を形成する方法などがある。

しかしながら、これらの従来より知られている低圧グロー放電プラズマによる表面処理法は、いずれも1×10<sup>-5</sup>~1×10<sup>-3</sup>Torr程度の真空での反応となるため、この低圧条件形成の装置および設備が必要であり、また大面積基板の処理は難しく、しかも製造コストが高価なものとならざるを得ないという欠点があった。

この発明の発明者らは、このような欠点を克服

- 2 -

たは合金の場合においてもアーク放電を生じず、 大気圧下に高活性で高安定性のグロー放電プラズ マによる表面処理方法とその装置を提供すること を目的としている。

### (発明の開示)

この発明は、上記の目的を実現するために、上部電極および下部電極の表面に固体誘電体を配設してなる二重誘電体被覆電極を有する反応容器内において、希ガスとモノマー気体とを混合して導入し、大気圧下にプラズマ励起させて基体表面を処理することを特徴とする大気圧プラズマ反応方法を提供するものである。

この発明の反応装置は、上部電極および下部電極の表面に固体誘電体を配設したことを特徴としており、より好適な例としては、さらに基体表面近傍で反応ガスを均一に拡散する多孔管を配置しているものを示すことができる。

これを図示したものが第1図である。

第1図は、この発明の一例を示したものであるが、たとえばパイレックス製のベルジャー (1)

するために、希ガスと混合して導入したモノマー 気体を大気圧下にプラズマ励起させて基体表面を 処理するプラズマ反応法をすでに提案しており、 その実施においては、優れた特性と機能を有方。 表面を実現してもいる。しかしながら、この方法 によっても基体表面の処理には限界があり、特に 基体が金属または合金の場合にいおいては、 圧下において、アーク放電が発生して処理が困難 であるという問題があった。

そこで、この発明の発明者らは、すでに提案した反応方法をさらに発展させて、基体が金属または合金の場合においても、大気圧下において、反応活性が大きく、しかも高安定性の反応ガスのプラズマを得ることのできる大気圧下のグロー放電プラズマによる反応方法とその装置をここに完成した。

### (発明の目的)

この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、上記した通りのこれまでの方法と その装置における問題点を解決し、基体が金属ま

- 3 -

からなる反応容器内に高電圧を印加する上部電極 (2)と下部電極(3)有している。

この上部電極(2)および下部電極(3)の表面には、ガラス、セラミックス、プラスチック等の耐熱性の固体誘電体(4a)(4b)を設けている。下部電極(3)上面の固体誘電体(4b)の上には板状体等の形状の基体(5)を設置する。

He, Ne, Ar等の希ガスとモノマー気体とを混合した反応ガスは、反応ガス導入口(6)より複数の開孔(7)を有する多孔管(8)に導入し、開孔(7)より基体(5)に対して均一に反応ガスが拡散するようにしてある。未反応気体、希ガス等は、反応容器の排出口(9)より排出す

下部電極 (3) には、温度センサ (10) および加熱ヒータ (11) を配置してもいる。また、冷却装置を備えることもできる。

この例においては、ベルジャー(1)内の反応 域は、大気圧に保たれている。

一般的には、大気圧下のグロー放電は容易に生

- 5 -

じず、まな性(5))が金属または合金の場合ににないないできることにはないの数においては、 1 図 (2) の発明には、 2 図 (3) なるによりの発明には、 3 電極体(4) などでである。 2 では、 4 はいがいる。 3 では、 5 の発明においびでは、 3 では、 5 の発明においびでは、 5 では、 6 では、 6 では、 7 では、 5 ののにおいても、 6 では、 7 では、 8 では、 7 では、 8 では、

反応ガスのプラズマ励起につい、このボスのプラズマ励起につい、高のアラズカスの見起について高いがなる。これではないが、ないできるが、大変にはないが、大変にはないが、大変にはないが、大変にはないが、大変には、いいないが、大変にはないが、大変には、いいないが、ないできる。形成した薄膜に対するスパックシャンには、いいのできる。形成した薄膜に対するスパックシャンには、いいのできる。形成した薄膜に対するスパックシャンには、いいのできる。形成した変にないできる。形成した変にないできる。形成したが表にないできる。

**–** 6 **–** 

上部電極(2)の形状を第5図のように変える こともできる。このことにより、さらに表面処理 の均一化を高めることができる。

大気圧下においては、従来、グロー放電を発生 させることは困難であったが、このように希ガス

- 8 -

使用するモノマー気体の種類と反応条件によってプラズマ重合膜、プラズマ改質膜プラズマエッチング表面等を得ることができる。

大気圧下において、より安定なプラズマを得る ためには、基体(5)近傍のプラズマ域に反応ガ スを均一に拡散供給することが好ましい。このた めの手段として第1図の例においては多孔管(8) を用いているが、これに限定されることはない。

また、第2図に示したように、上部電極 (2) - 7 --

を用い、固体誘電体を電極に配設し、上部電極の下面に複数の溝部を形成することにより、高安をでは、のグロー放電とそのプラズマ形成を可能とする。 基体としては、金属、合金、セラミックス、ガラスチック等の適宜な材料を使用することができる。また、使用するモノマー気体によっては、反応促進用のハロゲン、酸素、水素などをさらに混入してもよい。

次に実施例を示し、さらに詳しくこの発明につ いて説明する。

# 実施例1

電極直径30mm巾、電極間距離10mmの耐熱性 カプトン被覆電極用いた第1図の装置において、 次の条件によりエチレンモノマーからポリエチレ ン膜を形成した。

- (a) 反応ガス濃度 (%) エチレン/ He = 95/5
- (b) 放 電 大気圧 3000Hz, 1.05KV, 3 mA

- 9 -

### (c) 基 体

アルミニウム基板

アルミニウム基板の表面に、製膜速度 11417 A / 2 hrでポリエチレン膜を得た。透明で、付着強度はきわめて良好であり、膜厚も均一であった。

また、この例においては、アーク放電を生ずる ことなく、高安定なグロー放電が発生し、高活性、 高安定性のプラズマを得ることができた。

### 実施例2

実施例1と同様にして、次の条件でポリエチレンテレフタレート膜を処理し、その表面を疎水化した。炭素-フッ素改質膜の生成が確認された。

(a) 反応ガス濃度(%)

 $C F_A / H e = 91.6/8.4$ 

CF4: 20m1/分

He: 216.7mg/分

(b) 放 電

大気圧、

3000Hz, 3.46~3.75KV, 8 mA

処理時間と接触角との関係を示したものが表1

- 10 -

表 2

実施例 項 目	実施例3	実施例4	比較例
反応ガス流量			
CF <sub>4</sub>	93.6m』/分	93.6m』/分	
He	216.7m』/分	216.7m』/分	_
放電 (大気圧)			
電流	1 O mA	3 mA	_
電圧	3.99KV	2.74KV	_
処理時間	5分	20分	-
接触角	128	137.	68.
1			

である。また、比較のために未処理の場合の接触 角を示した。

表面の疎水化が確認された。また、処理状態は 均一であった。

表 1

処理時間	30秒	1分	5 分	未処理
接触角	95.5*	96.0*	98.0	64.

#### 実施例3~4

電導体グラファイト(ラッピング済み)を基体 として、実施例2と同様にして処理した。表2に 示した条件により処理を行った。

この場合の接触角も測定し、著しく疎水化していることを確認した。処理状態は均一であった。 その結果を表 2 に示した。

なお、固体誘導体を用いない電極からなる装置 においては、アーク放電が発生して処理できなか った。

- 11 -

### 実施例5~6

第1図および第2図の反応装置を用いて、シリコン基体上にプラズマ重合ポリエチレン膜を形成した。

(a) 反応ガス

C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> : 3.6m2 /分 He : 4495m2 /分

(b) 放 電

3000Hz, 1.5 時間

大気圧、常温

シリコン基体の横断距離とプラズマ重合ポリエチレン膜の膜厚との関係を示したものが第 6 図である。

この第6図から明らなかように、第1図の反応 装置の場合(a)に比べて、第2図(同心円清付 上部電極使用)の場合(b)には、膜厚分布はさ らにに均一になっていることがわかる。プラズマ が基体表面全域に対して安定していることを示し ている。

もちろん、以上の例により、この発明は限定さ

- 13 -

れるものではない。反応容器の大きさおよび形状、 電極の構造、構成および形状、上部電極下面の溝 部の形状およびその数、反応ガス供給部の構造お よび構成等の細部については、様々な態様が可能 であることはいうまでもない。

# (発明の効果)

以上詳しくは説明した通り、この発明により、従来からの低圧グロー放電プラズマ反応法に比べて、真空系の形成のための装置および設備が必要でなく、コスト低減を可能とし、しかも大気圧下での表面処理を実現することができる。また装置の構造および構成が簡単であることから大面積基板の処理も容易である。

また、基体の材質によらず、所望の処理を行う ことができる。

### 4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は、各々、この発明の反応 装置の一例を示した断面図である。

第3図および第4図は、反応装置の上部電極の 下面の一例を示した底面図である。

- 14 ---

第5図は、反応装置の上部電極の別の例を示し た要部断面図である。

第6図は、この発明の方法による薄膜形成時の 基体の横断距離と薄膜との関係を示した相関図で ある。

1 …ベルジャー

2 … 上 部 電 極

3 … 下 部 電 極

4 a 、4 b … 固体誘電体

5 … 基 体

6 … 反応ガス導入口

7 … 開 孔

8 … 多 孔 管

9…排 出 口

10…温度センサ

1 1 … 加熱ヒータ

12…溝 部

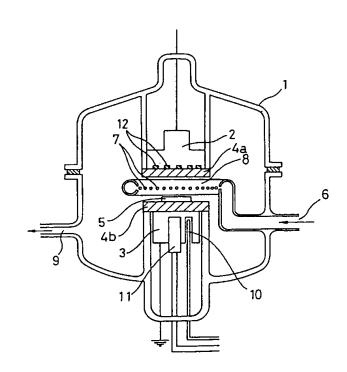
13… 穴 溝

14…円 形 溝

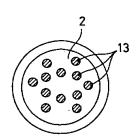
代理人 弁理士 西 澤 利 夫

**- 15 -**

第 2 図



3 🖾



無 4 図

